

## NiAs型構造を基本にもつCo-Se系化合物の結晶構造 と電気的磁気的性質

著者	野田 泰稔
号	256
発行年	1970
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/8992">http://hdl.handle.net/10097/8992</a>

氏 名 ( 本 籍 )	野 田 泰 稔 ( 大 阪 府 )
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 2 5 6 号
学位授与年月日	昭 和 4 5 年 7 月 1 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 ( 博 士 課 程 ) 金 属 材 料 工 学 専 攻
学位論文題目	NiAs 型構造を基本にもつ Co- $\text{Se}$ 系化合物 の結晶構造と電気的磁氣的性質 ( 主 査 )
論文審査委員	教授 井垣 謙三 教授 竹内 栄 教授 辛島 誠一 教授 平林 真

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 結 論

18 世期代に於て、定比例の法則に力を注ぐ Proust と、これに反論する Berthollet により、非化学量論的化合物の存在が議論され、以来、広い非化学量論組成をもつ化合物はペルトライドとよばれ、X 線回折による結晶構造解析から、その存在は鉄族のカルコゲン化合物などについて数多く報告されてきた。最近になって、X 線回折装置の進歩や、試料作成法の進歩、単結晶を用いた回折から得られた知識によって、一相と報告されていた領域は、化学量論組成で表示される狭い領域に分割される傾向にあるが、このような狭い組成領域内に於て非化学量論性が示されるならば、これらもまたペルトライドとすることができる。

本研究ではこのような研究の経過を考慮に入れて、Co- $\text{Se}$  系状態図に於て、NiAs 型構造をも

ち、50 at % 近傍の広い組成範囲にわたって一相であると報告されている  $\text{rCoSe}$  を取り上げた。すでにこの化合物について、種々の配合組成をもつ粉末試料についての X 線回折や密度測定が行なわれ、非化学量論性は  $\text{NiAs}$  型構造中、コバルト原子位置の空格子点によることが報告されている。

しかし、セレンのような蒸気圧の高い元素を含む系では、状態図を考える上で、気相の蒸気圧を考慮した取り扱いが必要である。PbS 系化合物半導体では、気相の平衡蒸気圧に依存して、単結晶の格子欠陥濃度が制御された報告があるが、 $\text{Co-Se}$  系では、まだこのような取り扱いに関する報告がないことから、ここでは配合組成では調節できない微小範囲の組成制御および非化学量論組成全域にわたる組成制御を、気相との平衡により達成し得るかの可能性を組成分析、X 線回折により検討し、合せて電氣的、磁氣的性質を追求しようとした。

## 第2章 試料作成と雰囲気処理

これまで報告されている  $\text{CoSe}_x$  作成法はコバルトとセレンの元素粉末を原料として、種々の割合で配合し、石英管中に真空封入して加熱する方法である。しかし報告されている予備反応温度は  $1000^\circ\text{C}$  よりかなり低く、予備反応中石英管が失透したり、試料と反応したことが記されている。ここでは原料のコバルトに粉末および塊状の2種類を使用した。粉末の場合、試料と石英管との反応が激しく、粉末粒子表面にある酸化物がその原因と考えられるので、原料として粉末を用いることは適当でなく、表面の酸化皮膜を塩酸で除去した塊状のコバルトと、粒状のセレンを使用し、これらを予めカーボンコートした石英管中に真空封入して加熱し、予備反応させる方法が、石英管と試料との反応がなく、高温まで加熱できるという点で、従来の方法よりも優れていることが知られ、これらの利点をもとにして、予備反応させた配合組成  $\text{CoSe}_{1.05}$  試料を用いて、ブリッジマン法により単結晶作成に成功した。予備反応によって得られた粉末試料に対して、気相平衡による組成制御の可能性を調べるため、一部の化合物半導体に対して有効であると報告されている雰囲気処理を  $\text{CoSe}_{1.00}$  に対して行なった結果  $\text{CoSe}_{1.30}$  付近まで組成変化させることが可能であったが、条件によっては粉末試料を雰囲気処理し、その後急冷すると、試料中に強磁性的挙動を示す部分を生じ、粗粒多結晶とは異なる挙動を示す場合がある。処理後の試料の冷却過程について考察した結果、カルコゲン化物のような蒸気圧の高い元素を成分に含む系では、処理後急冷操作によって、表面積の大なる粉末粒子の表面から、揮発性成分が放出され、不均質な試料ができる可能性があることが示された。この難点を避けるためには、雰囲気処理用試料として、表面積の小さい単結晶あるいは粗粒多結晶を使用し、また処理用石英管中に不活性気体を封入して、揮発性成分の放出を少くし、急冷後は試料表面層を除去するなどの配慮が必要である。

### 第3章 Co-Se系P-T状態図作成

粉末試料を用いた雰囲気処理が適当でないことから、ここでは粗粒多結晶もしくは単結晶を用いて処理効果を検討した。

雰囲気処理した単結晶試料について熱起電力測定により、平衡到達の確認を行ない、熱起電能の値は、セレン蒸気圧に依存して可逆的に変化し、十分再現性があることが示された。セレン蒸気圧が低く、強磁性的挙動を示す組成領域の試料について高温における帯磁率測定の結果と、以前報告された状態図との対応により、強磁性的な挙動は金属コバルト相によることが知られた。これより高いセレン蒸気圧領域に於て雰囲気処理した試料についての比色法による組成分析、試料が固相から液相へ変化する際の形状変化を観察することによって求めた、固相、液相、気相三相共存線の決定、単結晶によるX線回折から得た透過ラウエ写真、振動写真による結晶構造の検討などから、これまで $rCoSe$ 相一相と報告された組成領域は、 $NiAs$ 型構造の $(CoSe_{1.03})$ 相と、この構造を基本とし、超格子構造をもつ $(CoSe_{1.13})$ 相および $(CoSe_{1.30})$ 相の3つの異なる領域に分けられることを示した。セレン蒸気圧の高い領域に於ける $(CoSe_{1.30})$ 相と $CoSe_2$ 相との境界は、ブドン・ゲージにより、固相が2相で共存する状態での蒸気圧測定を行なって求められ、これによって $CoSe_2$ 相の存在領域が示された。これらの実験結果を試料室温度とセレン蒸気圧との関係で表わして、各相の存在領域を示すP(蒸気圧)-T(温度)状態図が決定された。これを従来から報告されているT(温度)-X(組成)状態図と比較すると、以前 $rCoSe$ 相と報告された相と、金属コバルト相との共晶点や $CoSe_2$ 相との包晶点として示された点は、気相、液相のほか、 $(CoSe_{1.03})$ 相と金属コバルト相の2つの固相が共存する点および $(CoSe_{1.30})$ 相と $CoSe_2$ 相の2つの固相が共存する点であり、それぞれ4相が共存し、自由度0の点として対応づけることができる。

$NiAs$ 型構造やその超格子構造をもつ各相領域の固液気3相共存線は、金属コバルト相と $(CoSe_{1.03})$ 相、液相、気相の4相共存点である900℃より、 $(CoSe_{1.13})$ 相の最高融点1050℃付近までの間を極大、極小をとって変化しており、凝固過程を経て作成された試料を取扱う場合には、このような融点の変化に伴う偏析効果を考慮する必要がある。

### 第4章 $NiAs$ 型構造を基本にもつ相の結晶構造

雰囲気処理を行なった単結晶は円筒状に成形したのち、その長軸を回転軸として振動写真を撮り、その各層線について、多重フィルム法によりワイセンベルグ写真を撮影した。得られた回折斑点については、標準黒化度尺を用いて強度測定を行ない、試料断面の半径Rと吸収係数 $\mu$ の積 $\mu R$ の値

によって吸収因子の補正を行ない、その他ローレンツ因子、偏光因子の補正を行なって、結晶構造因子を求めた。その結果( $\text{CoSe}_{1.03}$ )相については、 $\text{NiAs}$ 型構造を仮定して計算した構造因子と実測強度から求めた構造因子とはかなり良い一致を示し、これらの一致の程度を知る目安として $R$ 因子を求めると、解析がおおむね成功していることが知られる。

( $\text{CoSe}_{1.13}$ )相については、ワイセンベルグ写真から、回折点の消滅則は、 $(hkl)$ 反射に対して、 $h+k=2n$ を満足する回折点のみが存在することから、空間群は $C222$ で表わされ、また $\text{NiAs}$ 型構造に比べ $A$ 、 $B$ 軸が2倍、 $C$ 軸が3倍の超格子構造である。この構造は金属原子位置が形成する単純立方格子を4分割し、金属原子面を $[001]$ 方向に積み重ねる際に、そのうちの3つの副格子上に空格子点を規則配列させることによって構成される $\text{Fe}_7\text{Se}_9$ の $3c$ 型超格子構造であることが逆格子網面の対応から推論される。この構造から計算される構造因子と実測強度から求めた構造因子とは、セレン蒸気圧が低い場合、超格子点の回折強度が小さいため一致は良くないが、( $\text{CoSe}_{1.13}$ )相内の中間領域に於て、かなり良い一致がみられ、このような超格子点の回折強度は処理セレン圧に依存して変化することが知られる。また、これらの超格子点には分裂が認められることから、位相を異にする区域の存在が知られ、分裂の大きさは処理セレン圧に依存して変化することから、区域の大きさは、セレン蒸気圧の増大に伴って増大することが知られる。電子顕微鏡によるこのような区域の直接観察を試みたが、回折の網目図形からは、超格子構造の確認をしたにとどまった。

( $\text{CoSe}_{1.30}$ )相の結晶構造は、 $\text{NiAs}$ 型構造からの回折点に分裂が認められることから、単斜晶系に歪んでいることが知られ、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 軸ともに $\text{NiAs}$ 型構造の2倍になった超格子構造である。 $(hkl)$ 回折点については、 $h+k=2n$ 、 $(001)$ 回折点に対しては、 $l=2m$ の消滅則が成り立つことから、その空間群は $C2/m$ であることが知られる。この場合にも、( $\text{CoSe}_{1.13}$ )相の場合と同様に、コバルト原子位置を4分割し、その原子面を $[001]$ 方向に積み重ねる際に、存在する空格子点のうちの一部を2つの副格子上に規則配列し、また同時に残りの空格子点はその面内に於て出目目に配列していると考え、ワイセンベルグ写真から得た逆格子網面の一部分を説明できる。また4つの副格子のうちの2つを選ぶ選び方によっては、これと双晶関係にある構造が得られ、回折に使用した結晶には、これらの構造が等しい確率で存在するとして、実験から得た逆格子網面を説明することができ、実測および計算から求めた構造因子の間に、かなりの一致が見られた。

## 第5章 電気的、磁気的性質

$\text{NiAs}$ 型構造を基本にもつ( $\text{CoSe}_{1.03}$ )、( $\text{CoSe}_{1.13}$ )、( $\text{CoSe}_{1.30}$ )の各相が存在する領

域では、熱起電力測定から、荷電体が電子であることが知られ、セレン蒸気圧の増大に伴って熱起電能は単調に減少している。一般に縮退している場合には、熱起電能は伝導電子濃度の $2/3$ 乗に比例することが知られていることから、セレン圧の増大に伴い、電子濃度は増大する傾向にあることを示している。またこれら各相領域に於て、 $C$ 軸に垂直な面内での比抵抗 $\rho_{\perp}$ および $C$ 軸方向の比抵抗 $\rho_{\parallel}$ はともに室温では $10^{-4}\Omega\cdot cm$ の桁であり、液体空気温度から室温までの範囲で、温度依存性が小さく、正であることから金属的であり、縮退した電子による伝導に対応していて、荷電体濃度は $10^{22}cm^{-3}$ 以上と推測される。

液体空気温度における $\rho_{\perp}$ の値は、各相領域内に於て特徴あるセレン蒸気圧依存性を示し、空格子点の分布と関連する易動度に依存すると考えられる。 $NiAs$ 型構造をもつ $(CoSe_{1.03})$ 相では、出鱈目に配列したコバルトの空格子点増大によって、易動度は単調に減少する。 $Fe_7Se_8$ の $3C$ 型構造をもつ $(CoSe_{1.13})$ 相の易動度は、空格子点の規則配列の状況や、位相を異にする区域の存在などにより複雑に変化すると考えられる。 $(CoSe_{1.30})$ 相においては、構造と易動度との間の関連は複雑で、まだ十分明らかではない。

$(CoSe_{1.03})$ ,  $(CoSe_{1.13})$ ,  $(CoSe_{1.30})$ の各相領域の単結晶試料の帯磁率を測定した結果、その異方性は検出できなかった。 $(CoSe_{1.30})$ 相の高いセレン圧領域の試料では、処理条件により、帯磁率の温度依存性に変化が認められるが、その他の領域では、帯磁率の温度変化はわずかで、いずれの試料も、液体空気温度に於て $3\times 10^{-6}emu/g$ である。これらの常磁性は伝導電子によるパウリの常磁性であることが知られる。

## 第6章 総 括

本研究に於ては、以前に粉末試料を用いて研究され、 $rCoSe$ 相と報告された組成領域の非化学量論性に着目し、配合組成によってではなく、固相試料と気相セレン蒸気との平衡によって組成制御を試みた。その結果、この以前一相と報告された組成領域には、 $CoSe_{1.03}$ 近傍、 $CoSe_{1.13}$ 近傍、 $CoSe_{1.30}$ 近傍の組成をもつ異なる3つの相が存在することが知られ、 $Co-Se$ 系の $P-T$ 状態図を作成し、雰囲気処理効果を明らかにした。これら3つの相について、結晶構造を検討し、 $NiAs$ 型構造およびそれを基本とする超格子構造であることを示し、またその電氣的、磁氣的性質を明らかにした。

## 審 査 結 果 の 要 旨

遷移族金属のカルコゲン化合物においては、化学量論組成からの偏差が問題となり、その性質がこの偏差に大きく影響される例が多い。このような物質について、精度高い再現性をもってこの偏差を調節し、構造敏感な諸性質を制御する手段を確立することは重要な課題である。

本論文はCo-Se系化合物の結晶構造と電気的磁気的性質について、主として単結晶を用いて研究したもので、全編6章よりなっている。

第1章は緒論で、従来の研究結果を検討し、本研究の目的を示している。

第2章は、試料作成の過程について詳細に記述したもので、セレン気中処理の有効なことを見出したのち、粉末試料と粗粒多結晶試料との挙動の差を追及し、単結晶試料が最も望ましいことからその作成を試み、ブリッジマン法を用いて単結晶作成に成功している。

第3章は、セレン圧を考慮に入れたこの系の状態図について述べたもので、平衡到達の確認、組成分析、固液気三相共存線の決定、強磁性相の同定、二相共存状態の蒸気圧測定およびX線回折による相識別を行なって、P(圧力)-T(温度)状態図として各相の安定領域を決定している。これまで $r\text{CoSe}$ 一相と報告されていた広い組成領域が、NiAs型構造の $(\text{CoSe}_{1.03})$ 相とその超格子構造と見られる二つの新しい相 $(\text{CoSe}_{1.13})$ 相および $(\text{CoSe}_{1.30})$ 相の三つの異なる領域に分けられることを示している。

第4章では、ワイセンベルグ法を用いてこれらの相の結晶構造解析を行なった結果について記述している。 $(\text{CoSe}_{1.13})$ 相はNiAs型構造にくらべA, B軸が2倍, C軸が3倍であって, $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ の3c型超格子構造であることが推論され、また超格子回折点の分裂から位相を異にする区域の存在が知られるとしている。 $(\text{CoSe}_{1.30})$ 相は単斜晶系に歪んでいて、A, B, C軸ともにNiAs型構造の2倍になった超格子構造である。空間群 $C2/m$ の対称性から金属原子位置に生じた空格子点の分布構造を提案し、実測の回折強度を説明できることを示している。

第5章は、電気的磁気的性質について述べたもので、いずれの試料も比抵抗は $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ の桁であり、その温度係数は小さい正の値であって金属的であることが知られ、易動度は空格子点の規則分布、反位相境界の存在状況に依存して複雑な変化を示すことが推論されている。帯磁率は大部分の試料についてパウリの常磁性として説明されることを示している。

第6章は総括である。

以上要するに本論文はセレン気中処理を行なうことによりCo-Se系化合物の組成と性質を制御できることを示すとともに、数多くの新しい知見を加えたもので、金属工学上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。